

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭55-130067

⑮ Int. Cl.³
 H 01 M 2/16

識別記号 庁内整理番号
 6821-5H

⑯ 公開 昭和55年(1980)10月8日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全4頁)

⑯ アルカリ蓄電池

⑯ 特 願 昭54-37094

⑯ 出 願 昭54(1979)3月30日

⑯ 発明者 篠本俊昭
 横浜市保土ヶ谷区星川2丁目16
 番1号古河電池株式会社内
 ⑯ 発明者 藤原邦彦
 東京都品川区二葉2-9-15古
 河電気工業株式会社中央研究所
 内

⑯ 発明者 武田義照

東京都品川区二葉2-9-15古
 河電気工業株式会社中央研究所
 内

⑯ 出願人 古河電気工業株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目6
 番1号
 ⑯ 出願人 古河電池株式会社
 横浜市保土ヶ谷区星川2丁目16
 番1号
 ⑯ 代理人 弁理士 森沢正人

明細書

1. 発明の名称 アルカリ蓄電池

2. 特許請求の範囲

1. 極板に直接接する部分にのみ親水化処理を施したポリビニルアルコール薄膜をセパレーターとして備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池
 2. 上記ポリビニルアルコール薄膜は結晶化度 α 以上の中のものからなる特許請求の範囲第1項のアルカリ蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ガス気泡が付着しにくいセパレーターを備えた電圧、寿命両特性にすぐれたアルカリ蓄電池に係る。

アルカリ蓄電池用セパレーターとして電気抵抗が小で耐酸化性が大なるポリビニルアルコール薄膜(以下PVAと称す)が開発されているがこのPVAをセパレーターとした電池は充放電時に正負両極より発生したガスがPVAセパレーターの表面に付着滞留し、そのため電極の反応面積が減少し、分極が増加し電圧低下を来たし、PVA本

来の電気抵抗の小なる特長即ち電圧特性の効果を充分發揮できない欠点があった。この欠点の改善方法として本発明者は先に親水化処理を開発した。しかるに、この親水化処理は一般に過マンガン酸塩水溶液の如き酸化性を有する溶液にて処理するので往々にしてPVAは酸化劣化を受け、そのためにPVAの機械的特性の低下及び耐酸化性の低下即ち寿命特性の低下をきたすおそれがあった。以上の如き親水化処理による難点を改善する処理方法として本発明者は既に幾多の開発をしたが、そのいづれもが親水化処理後更に改善処理の工程を加えねばならなかつた。

この発明は、親水化処理による欠点を無くする事を目的とするが、親水化処理後更に改善のために段上の如き工程を加えることをせずして、電圧特性、機械的及び寿命特性の諸特性の効果を發揮できるセパレーター構造とすることにより上記欠点を除去したものである。即ち、極板に直接接する部分にのみ親水化処理を施したPVAセパレーターを配したことの特徴とするアルカリ蓄電池で

(1)

(2)

ある。

一般に、セパレーターにガス気泡が付着し易いと電極板上にガス気泡が、極板に接するセパレーターに付着し、ガスの離脱浮上が阻害され、その結果電圧低下をもたらす。ところで、蓄電池内部においてガスが発生するのは電極表面からであって、セパレーターからはガスは発生しない。従って PVA の親水化処理は電極表面に接する部分のみに施しておけば電圧低下を招く欠点は改善される。更に親水化処理を施さない部分は酸化劣化を受けないため機械的特性の低下及び耐酸化性を失うことによる寿命特性の低下は無くなる。即ち、極板に直接接する部分にのみ親水化処理を施した PVA をセパレーターとして使用することにより従来の如く全面を親水化処理した PVA をセパレーターとして使用する場合と同等の電圧低下を来たさない電圧特性を示しながら且つ長寿命のアルカリ蓄電池を得ることができる。

ここで用いる PVA は重合度 1000~2500 望ましくは 1500~2000, ケン化度 25 モル% 以

(3)

して極めて小) の巾ずつ親水化処理し、中間部 (2T+α) × 2 長は非処理として残せばよい。或は袋状として数袋重ねて使用する場合は電極に直接接する一番内側の袋を該電極に隣接する他の電極に直接接することになる一番外側の袋とを親水化処理すればよい。又他種のセパレーターと併用する場合、例えば正極側に親水性の高い微孔性ポリプロピレン薄膜をセパレーターとして配した場合には負極に直接接する部分のみを親水化処理すればよい。

これら PVA は極板上に巻きつけるか、或は極板間にさみ込む等の方法で使用され、親水化処理された部分が極板に接するように配される。又他種のセパレーター、例えば微孔性ポリプロピレン、微孔性ポリエチレン、改質ポリエチレン等と併用することもできる。

極板間に介在される PVA セパレーターの枚数は電気抵抗が大きくならない範囲の 3 枚乃至 4 枚が好ましい。

以下実施例によつて更に詳しく説明する。

(5)

特開昭55-130067(2)

上記ましくは 25 モル% 以上のポリビニルアルコールより製膜された厚さ 20 μ~25 μ のもの、或はこの PVA にアセタール化又は放射線照射等による架橋処理を施したもの、或はこの PVA に硼酸、硼砂等を反応させてゲル化させたもののいずれも使用できる。

而して、これら PVA は部分的親水化処理する前に予め非酸化性雰囲気中で加熱し、結晶化度を 0.4 以上に高める必要がある。親水化処理を施さない部分の機械的特性と耐酸化性の寿命特性を保持させるためである。

親水化処理の方法としては過マンガン酸塩水溶液の如き酸化性溶液の浸漬か塗布のいずれでもよい。

親水化処理を施す部分は正負いずれかの電極又は両方の電極に直接接する部分で、例えばセパレーターを極板に巻きつける場合、電極の巾を T とした場合、セパレーターの両端より夫々 2T+α (セパレーターを巻き込むときのズレを防ぐ折り代 (シロ) 及び極板の厚さで T に比

(4)

実施例 1、夫々横 6 cm、縦 10 cm、の大きさを持つニッケル極、亜鉛極を一枚ずつ組合せて、10Ah の容量をもつニッケル亜鉛電池の A、B の 2 セルを組立てた。セパレーターとしては重合度 1700、ケン化度 0.0~0.90 モル% の PVA より厚さ 25 μ に製膜し、これを非酸化性雰囲気中で 180°C × 2 hr 加熱し、かくして結晶化度を 0.5 に高めた PVA を縦横 25 × 38 cm に切って用いた。電池 A 用には、過マンガン酸カリウム 0.5 モル/L、水酸化カリウム 2 モル/L の組成の 30% の水溶液中に 3 分間 PVA 全体を浸漬し、セパレーター全面に酸化処理を施し、水洗、乾燥して親水化した。電池 B 用には横方向の両端より 12.5 cm ずつのみを電池 A に用いたと同様の処理を施し、部分的親水化処理を施した。第 1 図はこの部分的親水化処理を施したセパレーター用 PVA とその PVA 上に配された電極との平面図である。図中両端ノの斜線をした部分は巾 1.5 cm ずつ親水化され、中間部ノは巾 1.5 cm が親水化されていない構造となっている。而して電池 A、B の夫々のセパレーター上に、そ

(6)

の縦方向に沿って上下に 2 枚の亜鉛極 3 を間隔をおいて配し、次にセパレーターの横方向に沿って筒状に亜鉛極をこのセパレーターで 3 回巻きにした。第 2 図はかくして電池 B 用の部分的親水化処理を施したセパレーターを上記の如く電極に巻きつけたもの、平面(一部破砕)図である。図中リード 4 につながれた亜鉛電極 3 に直接接する部分を親水化処理した PVA 5 を第一層として巻き、第二層は電極には直接接しないので親水化処理をしない部分 2 が巻かれ続いて第三層は、上記亜鉛電極の両側に配されるニッケル電極に夫々直接接するので親水化処理を施した PVA 5 を巻いた構成となっている。つまりかくして 3 回巻きしたものを縦方向の中心折り曲げ部(図の 5)より U 字形に折り曲げて、その U 字形の中央谷部にニッケル極 6 を挿入させ、もう一方のニッケル極 6 を U 字形の外側に配した構造としたユニット 4 で電池を組立てた。第 3 図はかくして組立てられたこの発明によるアルカリ蓄電池 B の X-X' (第 2 図) 断面図である。電池 A 用としては全面を親水化処理し、電池 B に用いるものは横方向の一方より 1.25cm を親水化し、残りは親水化されてない構成とした。第 4 図はかくの如く処理された電池 B 用の PVA の平面図である。実施例 1 と同様の巻方で PVA のセパレーターを亜鉛極に 2 回巻きつけた。而して電池 B の場合は親水化された部分が亜鉛極に直接接するような構成とした。第 5 図はかくの如く電池 B に巻きつけたもの、平面(一部破砕)図であり、第 6 図はその Y-Y' (第 5 図) 断面図でニッケル側は微孔性ポリプロピレン薄膜 7 を配する構成とし、A, B 両電池を組立てた。これらの A, B 両電池を 10A 放電したときの平均電圧は電池 A で 1.530V, B では 1.525V で殆んど両者間に電圧の差は認められなかつたが寿命試験を 10A 放電で行ったところ、電池 A は 235 サイクルで寿命がなくなつたがこの発明によって組立てられた電池 B は 300 サイクルを経過しても異状は認められずに優れた寿命特性を示した。

実施例 3

実施例 1 と同サイズの銀極、亜鉛極を夫々 2 枚

(7)

特開昭55-130067(3)

理した PVA セパレーターを用いて他は電池 B と同様の手順で組立てた。上記の如く組立てられた A, B 両電池を 10A 放電した時の平均電圧は電池 A が 1.520V、電池 B は 1.518V で電圧特性に殆んど差はなかつたが 10A で 1 時間放電し、2A で 6 時間充電するのを 1 サイクルとして寿命試験を行つたところ電池 A は 256 サイクル目に放電できなくなり電池の寿命はなくなつたが、この発明によって組立てられた電池 B は 300 サイクルを経過しても異常は認められずに優れた寿命特性を示した。

実施例 2

夫々横 6cm、縦 10cm の大きさをもつニッケル極と亜鉛極を 2 枚ずつ組合せて 10Ah の容量をもつニッケル亜鉛電池 A, B の 2 セルを組立てた。セパレーターとしては実施例 1 と同一の材料の 2.5μ 厚の PVA を非酸化雰囲気中で $160^{\circ}\text{C} \times 2^{\text{hr}}$ 加熱して結晶化度を 0.5 に上げたものを縦 25cm 横 26cm に切取ってセパレーター用とした。電池 A 用の PVA は実施例 1 と同様の方法で全面親水化

(8)

用いて 10Ah の容量をもつ銀、亜鉛電池 A, B の 2 セルを組立てた。使用するセパレーターも実施例 1 と同等で、電池構成も実施例 1 と同様、即ち上下 2 枚の亜鉛極をセパレーターで 3 回巻きし、その中央で U 字形に折り曲げ U 字形谷部に銀極を配する構成としたユニット 4 で電池を組立てた。これらの電池を 10A 放電したところ電池 A では 1.475V、電池 B では 1.472V で殆んど電圧の差は認められなかつたが寿命試験を 10A 放電で繰り返して行つたところ電池 A は 85 サイクルで放電できなくなつたがこの発明によって組立てられた電池 B は 200 サイクルを経過しても殆んど容量が少は認められずに優れた寿命特性を示した。

以上のように、この発明によって組立てられたアルカリ蓄電池は電圧特性、寿命特性共に優れ、ニッケルーカドミウム、銀ーカドミウム、ニッケルー亜鉛、銀ー亜鉛、空気ー亜鉛、ニッケルー鉛、空気ー鉛、アルカリマンガン、等のアルカリ蓄電池に適用して有効である。

『図面の簡単な説明

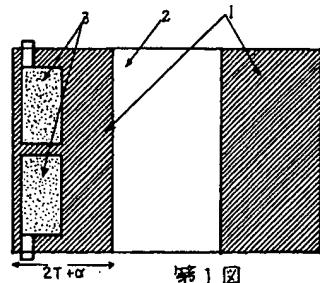
10

第1図は、この発明による両端部を親水化処理したPVAの平面図で、第2図は第1図に示したPVAをセパレーターとして電極に3回巻きつけたものの平面(一部破砕)図で、第3図は第2図に示したものと他電極とを並列に並立てたもののX-X'断面図である。

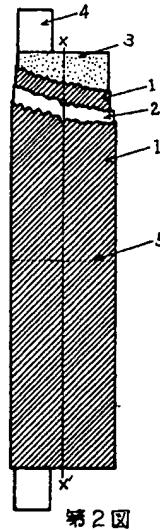
第4図は、この発明による片端部を親水化処理したPVAの平面図で、第5図は第4図に示したPVAをセパレーターとして電極に3回巻きつけたものの平面(一部破砕)図で、第6図は第5図に示したものと他電極ととの併用して電池に並立てたもののY-Y'断面図である。

- 1: 親水化処理部分
- 2: 親水化処理していない部分
- 3: 亜鉛電極
- 4: リード
- 5: 中心折曲部
- 6: ニッケル電極
- 7: 微孔注ボリプロピレン薄膜

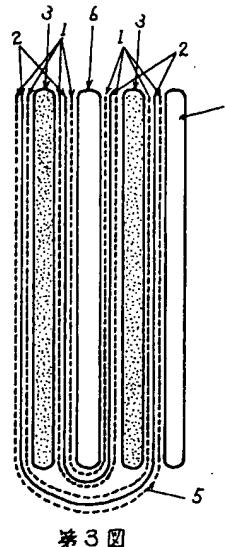
特許出願人 代理人 森 海 正人
01



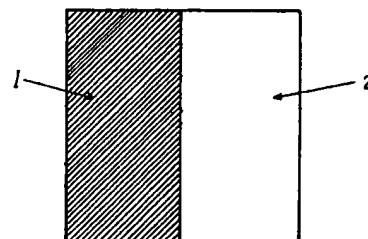
第1図



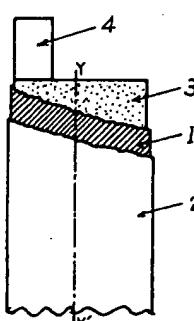
第2図



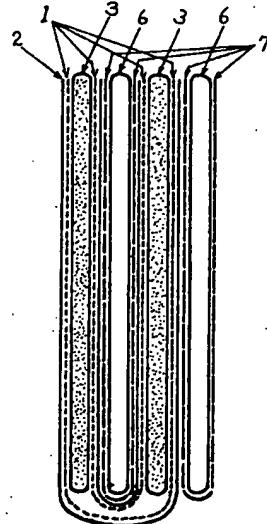
第3図



第4図



第5図



第6図

BEST AVAILABLE COPY